

§ 32. Термодинамическая теория возмущений

При конкретном вычислении термодинамических величин бывают случаи, когда энергия $E(p, q)$ тела содержит относительно малые члены, которыми можно в исходном приближении пренебречь. Роль таких малых членов может играть, например, потенциальная энергия частиц тела во внешнем поле (об условиях, позволяющих считать какие-либо члены малыми, см. ниже).

В этих случаях допустима своего рода теория возмущений для вычисления термодинамических величин (*R. Peierls*, 1932). Покажем сначала, как это должно быть сделано в случае применимости классического распределения Гиббса.

Напишем энергию $E(p, q)$ в виде

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q), \quad (32,1)$$

где V изображает собой малые члены. Для вычисления свободной энергии тела пишем:

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int' e^{-\frac{E_0(p, q) + V(p, q)}{T}} d\Gamma \approx \int' e^{-\frac{E_0}{T}} \left(1 - \frac{V}{T} + \frac{V^2}{2T^2}\right) d\Gamma, \quad (32,2)$$

причем в разложении по степеням V здесь и ниже мы ограничиваемся членами второго порядка, имея в виду вычислить поправки лишь первого и второго приближений. Логарифмируя и снова разлагая в ряд, с той же точностью имеем

$$F = F_0 + \int' \left(V - \frac{V^2}{2T}\right) e^{\frac{F_0 - E_0(p, q)}{T}} d\Gamma + \frac{1}{2T} \left[\int' V e^{\frac{F_0 - E_0(p, q)}{T}} d\Gamma \right]^2,$$

где F_0 обозначает «невозмущенную» свободную энергию, вычисленную при $V=0$.

Получившиеся интегралы представляют собой средние значения соответствующих величин, вычисленные с помощью «невозмущенного» распределения Гиббса. Понимая усреднение в этом смысле и замечая, что $\bar{V}^2 - \bar{V}^2 = \langle (V - \bar{V})^2 \rangle$, пишем окончательно

$$F = F_0 + \bar{V} - \frac{1}{2T} \langle (V - \bar{V})^2 \rangle. \quad (32,3)$$

Таким образом, поправка первого приближения к свободной энергии равна просто среднему значению возмущающей энергии V . Поправка же второго приближения всегда отрицательна и определяется средним квадратом отклонения V от своего среднего значения. В частности, если среднее значение \bar{V} обращается в нуль, то в результате возмущения свободная энергия уменьшается.

Сравнение члена второго порядка с членом первого порядка в (32,3) позволяет выяснить условие применимости изложенного метода возмущений. При этом надо иметь в виду, что как

среднее значение \bar{V} , так и средний квадрат $\langle (V - \bar{V})^2 \rangle$ оба, грубо говоря, пропорциональны числу частиц (см. сказанное в § 2 о средних квадратичных флуктуациях термодинамических величин макроскопических тел). Поэтому можно сформулировать искомое условие как требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущения по сравнению с T^1 .

Произведем теперь аналогичные вычисления для квантового случая. Вместо (32,1) здесь надо писать аналогичное выражение для гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Согласно квантовой теории возмущений (см. III, § 38) уровни энергии возмущенной системы, с точностью до поправок второго приближения, определяются выражением

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (32,4)$$

где $E_n^{(0)}$ — невозмущенные уровни энергии (по предположению — невырожденные); штрих у знака суммы означает, что должен быть опущен член с $m = n$. Это выражение надо подставить в формулу

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

и произвести такое же разложение, какое было произведено выше. Простое вычисление приводит к следующему результату:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} \omega_n + \sum_n \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2 \omega_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 \omega_n + \frac{1}{2T} \left(\sum_n V_{nn} \omega_n \right)^2, \quad (32,5)$$

где $\omega_n = \exp \{ (F_0 - E_n^{(0)})/T \}$ — невозмущенное распределение Гиббса.

Диагональный матричный элемент V_{nn} есть не что иное, как среднее значение возмущающей энергии \hat{V} в данном (n -м) квантовом состоянии. Поэтому сумма

$$\sum_n V_{nn} \omega_n \equiv \bar{V}_{nn}$$

есть полностью усредненное значение V — усредненное как по квантовому состоянию тела, так и по (невозмущенному) статистическому распределению по различным квантовым состояниям.

¹⁾ При разложении подынтегрального выражения в (32,2) мы, строго говоря, разлагали по величине V/T , пропорциональной числу частиц и потому отнюдь не малой. Однако логарифмирование и повторное разложение приводят к взаимному сокращению больших членов, в результате чего получается ряд по степеням малой величины.

Этим значением определяется поправка первого приближения к свободной энергии — результат, формально совпадающий с полученным выше классическим.

Формулу (32,5) можно переписать в виде

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2} \sum_n \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2 (\omega_m - \omega_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \langle (V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2 \rangle. \quad (32,6)$$

Все члены второго порядка в этом выражении отрицательны (поскольку $\omega_m - \omega_n$ имеет тот же знак, что и $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$). Таким образом, поправка второго приближения к свободной энергии отрицательна и в квантовом случае.

Как и в классическом случае, условие применимости этого метода заключается в малости энергии возмущения (отнесенной к одной частице) по сравнению с T . Между тем условие применимости обычной квантовой механической теории возмущений (дающей выражение (32,4) для E_n) заключается, как известно, в малости матричных элементов возмущения по сравнению с разностями соответствующих уровней энергии; грубо говоря, энергия возмущения должна быть мала по сравнению с разностями тех уровней энергии, между которыми в основном возможны переходы¹⁾.

Эти два условия отнюдь не совпадают друг с другом — температура не имеет никакого отношения к уровням энергии тела. Может оказаться, что энергия возмущения мала по сравнению с T , но в то же время не мала или даже велика по сравнению с существенными разностями уровней энергии. В таких случаях «теория возмущений» для термодинамических величин (т. е. формула (32,6)) будет применима, между тем как теория возмущений для самих уровней энергии (т. е. формула (32,4)) оказывается неприменимой; другими словами, пределы сходимости разложения, представляемого формулой (32,6), могут оказаться шире, чем пределы сходимости разложения (32,4), из которого оно было выведено.

Возможны, конечно, и обратные случаи (при достаточно низких температурах).

Формула (32,6) значительно упрощается, если не только энергия возмущения, но и разности уровней энергии малы по сравнению с T . Разлагая разность $\omega_m - \omega_n$ в (32,6) по степеням $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$, найдем в этом случае

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2T} \left\{ \sum_m' \langle |V_{nm}|^2 \rangle + \langle (V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2 \rangle \right\}.$$

¹⁾ Это, вообще говоря, переходы, при которых меняются состояния лишь небольшого числа частиц тела.

Но по правилу умножения матриц имеем

$$\sum_m |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn},$$

и мы получаем выражение, формально полностью совпадающее с формулой (32,3). Таким образом, в этом случае квантовомеханическая формула формально переходит в классическую¹⁾.

§ 33. Разложение по степеням \hbar

Формула (31,5) представляет собой по существу первый, основной член разложения квантовомеханического выражения (31,3) для свободной энергии по степеням \hbar в квазиклассическом случае. Представляет существенный интерес вычисление также и следующего исчезающего члена этого разложения (*E. Wigner, G. E. Uhlenbeck, L. Gropper, 1932*).

Задача о вычислении свободной энергии сводится к вычислению статистической суммы. Для этой цели воспользуемся тем, что последняя представляет собой след оператора $e^{-\beta\hat{H}}$ (см. (31,4)); вводим обозначение $\beta = 1/T$ для упрощения записи громоздких выражений. Вычисление же следа оператора может производиться с помощью любой полной системы ортогональных и нормированных волновых функций. В качестве таковых удобно выбрать волновые функции свободного движения системы из N невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором большом (но конечном) объеме V .

Эти функции имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_i p_i q_i\right), \quad (33,1)$$

где q_i — декартовы координаты частиц, а p_i — соответствующие им импульсы; мы нумеруем их индексом, пробегающим значения $i = 1, 2, \dots, s$, где $s = 3N$ — число степеней свободы системы N частиц.

Дальнейшие вычисления относятся в равной степени к системам, содержащим как одинаковые, так и различные частицы (атомы). Для того чтобы учесть в общем виде возможное различие частиц, припишем массе частицы индекс, указывающий номер степени свободы: m_i (разумеется, значения трех m_i , соответствующих одной и той же частице, во всяком случае одинаковы).

Наличие одинаковых частиц в теле приводит в квантовой теории к необходимости учесть так называемые обменные эффекты. Это

¹⁾ Более мощные методы так называемой диаграммной техники, позволяющие рассматривать весь ряд теории возмущений для термодинамических величин, будут изложены в томе IX этого курса.